

Dr hab. Andrzej Swinarew prof. UŚ, AWF

Katowice 08.11.2024

Uniwersytet Śląski w Katowicach

ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

Akademia Wychowania Fizycznego

im. Jerzego Kukuczki w Katowicach

## Recenzja

Rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Antończyk pt. „Development of the Silanization Process for Spherical Aluminosilicates Dedicated as Filler for Polymers used in Medical Devices” jest obszernym i wieloaspektowym opracowaniem naukowym składającym się z ponad 100 stron oraz zawierającym liczne rozdziały, które systematycznie opisują problematykę badawczą, metodykę, wyniki oraz dyskusję. Cała praca podzielona jest na trzynaście głównych rozdziałów, które obejmują zarówno przegląd literatury, jak i szczegółowe opisy eksperymentów oraz analizę wyników.

Część literaturowa pracy mgr inż. Antończyk podkreśla znaczenie naukowe oraz potencjalny wpływ na rozwój inżynierii biomedycznej i materiałowej. Autorka przeprowadziła rozbudowane badania dotyczące procesu silanizacji kulistych glinokrzemianów, które mają być wykorzystywane jako wypełniacze w kompozytach polimerowych stosowanych w urządzeniach medycznych. Problem ten został zidentyfikowany na podstawie obszernego przeglądu literatury, który wskazuje na ograniczenia obecnie stosowanych materiałów wypełniających, takich jak tlenek glinu ( $Al_2O_3$ ) i tlenek cyrkonu ( $ZrO_2$ ). Wspomniane materiały, pomimo dobrych właściwości mechanicznych, często charakteryzują się niewystarczającą przyczepnością do matryc polimerowych, co może prowadzić do osłabienia ich właściwości funkcjonalnych i powstawania mikropęknięć. W rozdziałach teoretycznych autorka przedstawiła aktualny stan wiedzy na temat biomateriałów ceramicznych oraz ich roli w medycynie, wskazując na potencjalne zastosowania kulistych glinokrzemianów jako alternatywnego wypełniacza. Opisuje procesy ich powstawania, właściwości fizyczne i chemiczne, a także potencjalne zastosowania w biomateriałach inżynieryjnych. Podkreśla znaczenie ich unikalnej budowy oraz lekkiej struktury, co stawia je jako potencjalnie ultralekkie wypełniacze o wysokiej wytrzymałości. Przegląd literatury zawarty w pracy doktorskiej wskazuje na interdyscyplinarność i aktualność tematyki. Autorka bazuje na licznych

publikacjach naukowych, które omawiają zarówno ogólne właściwości ceramicznych materiałów wypełniających, jak i szczegółowe techniki poprawy ich adhezji do matryc polimerowych. Silanizacja, będąca kluczowym procesem w badaniach mgr inż. Antończyk, jest dokładnie omówiona z uwzględnieniem właściwości związków silanowych, takich jak 3-aminopropylotoksylan (APTES) i tetraetoksylan (TEOS), oraz ich zdolności do tworzenia wiązań z powierzchniami materiałów. Autorka szczegółowo opisuje mechanizmy chemiczne zachodzące podczas silanizacji, co czyni jej pracę istotnym źródłem wiedzy dla badaczy i inżynierów pracujących nad rozwojem biomateriałów. Część eksperymentalna pracy jest również rozbudowana i zawiera opis metod analizy, takich jak analiza termogravimetryczna, badania składu chemicznego, analiza wielkości cząstek, spektroskopia w podczerwieni (FTIR), badania mikrostruktury oraz testy właściwości mechanicznych cementu kostnego. Wyniki badań autorki potwierdziły, że zastosowanie kulistych glinokrzemianów jako wypełniacza w kompozytach polimerowych poprawia ich właściwości adhezyjne, co jest zgodne z danymi teoretycznymi. W części teoretycznej swojej pracy doktorskiej mgr inż. Agnieszka Antończyk przeprowadza wszechstronną analizę literatury oraz szczegółowe omówienie podstaw naukowych, które stanowią fundament jej badań nad nowoczesnymi wypełniaczami ceramicznymi w kompozytach polimerowych. Część teoretyczna pracy składa się z sześciu rozdziałów, które wspólnie budują naukową podstawę dla przedstawionych badań.

Rozdział 1 pełni funkcję wprowadzenia do tematyki pracy, koncentrując się na analizie problemów związanych z chorobami i zaburzeniami kostnymi, takimi jak osteoporoza oraz złamania, szczególnie w obrębie szyjki kości udowej. Autorka przedstawia dane epidemiologiczne i statystyczne, które podkreślają powszechność tych schorzeń oraz ich negatywne konsekwencje zdrowotne i ekonomiczne. Wskazuje również na potrzebę rozwijania innowacyjnych rozwiązań materiałowych, które mogą znacząco poprawić jakość leczenia oraz długoterminowe efekty rekonwalescencji pacjentów. Rozdział ten wprowadza czytelnika w szerszy kontekst kliniczny i społeczny, uzasadniając wagę badań nad nowoczesnymi biomateriałami stosowanymi w medycynie.

Rozdział 2 skupia się na szczegółowym omówieniu zastosowania cementów kostnych jako materiałów wykorzystywanych do wypełniania ubytków kostnych oraz stabilizacji protez w obrębie układu stomatognatycznego. Autorka opisuje różne rodzaje cementów kostnych, ze szczególnym uwzględnieniem polimetakrylanu metylu (PMMA), który jest jednym z najczęściej stosowanych materiałów w tym zakresie. Przedstawia również kluczowe właściwości fizyczne i chemiczne cementów kostnych, a także procesy polimeryzacji, które

mogą wpływać na ich trwałość i biokompatybilność. Analizowane są zarówno korzyści wynikające z zastosowania tych materiałów, jak i ich ograniczenia, takie jak możliwość wywoływania miejscowych reakcji zapalnych czy osłabianie otaczających tkanek kostnych.

Rozdział 3 dotyczy szczegółowej analizy zastosowania materiałów ceramicznych jako wypełniaczy w cementach kostnych. W tym rozdziale autorka koncentruje się na omówieniu właściwości ceramiki, takich jak tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i tlenek cyrkonu ( $\text{ZrO}_2$ ), które wyróżniają się dobrą biokompatybilnością oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną. Autorka podkreśla, że pomimo tych zalet, materiały te mają swoje ograniczenia, przede wszystkim w zakresie przyczepności do matryc polimerowych. Słaba adhezja może prowadzić do mikropęknięć i osłabienia struktury kompozytów, co ogranicza ich zastosowanie kliniczne. Autorka prezentuje również strategie mające na celu zwiększenie przyczepności materiałów ceramicznych, przygotowując grunt pod omówienie zastosowania modyfikacji powierzchniowej w kolejnych rozdziałach.

Rozdział 4 poświęcony jest kulistym glinokrzemianom, które autorka rozważa jako potencjalne wypełniacze do kompozytów polimerowych. Rozdział ten szczegółowo opisuje proces syntezy glinokrzemianów, ich unikalną strukturę chemiczną i fizyczną oraz ich potencjalne zastosowania w biomateriałach. Antończyk wyjaśnia, że dzięki kulistej budowie i lekkiej strukturze, glinokrzemiany mogą stanowić obiecujący ultralekki wypełniacz, który nie tylko poprawia właściwości mechaniczne kompozytów, ale również może zmniejszać obciążenie struktury materiału. Autorka porównuje właściwości glinokrzemianów z tradycyjnymi wypełniaczami ceramicznymi, podkreślając ich przewagę w kontekście możliwości modyfikacji chemicznej.

Rozdział 5 koncentruje się na metodach modyfikacji powierzchniowej w celu poprawy adhezji materiałów ceramicznych do matryc polimerowych. Praca szczegółowo opisuje proces silanizacji oraz mechanizmy działania związków silanowych, takich jak 3-aminopropylotoksylan (APTES) i tetraetoksylan (TEOS). Autorka omawia reakcje chemiczne zachodzące na powierzchni glinokrzemianów podczas procesu silanizacji, które pozwalają na wprowadzenie funkcjonalnych grup chemicznych zdolnych do tworzenia trwałych wiązań z polimerami. W rozdziale tym przedstawione są również badania literaturowe, które potwierdzają skuteczność tego typu modyfikacji w zwiększaniu przyczepności i wytrzymałości materiałów kompozytowych.

Rozdział 6 stanowi podsumowanie części teoretycznej, w którym autorka zbiera i syntetyzuje omówione wcześniej informacje. Podkreśla ograniczenia istniejących rozwiązań materiałowych oraz argumentuje za koniecznością prowadzenia dalszych badań nad wykorzystaniem kulistych glinokrzemianów jako innowacyjnych wypełniaczy. Antończyk wskazuje na potencjalne korzyści wynikające z zastosowania silanizacji jako metody poprawy adhezji, co ma kluczowe znaczenie dla praktycznego zastosowania tych materiałów w inżynierii biomedycznej.

Część teoretyczna pracy mgr inż. Agnieszki Antończyk jest wszechstronna, naukowo uzasadniona i stanowi solidną podstawę dla części eksperymentalnej, która bada proponowane rozwiązania w praktyce, zgodnie z przedstawionymi wcześniej celami pracy.

W części badawczej swojej pracy doktorskiej mgr inż. Agnieszka Antończyk dokonała szczegółowej analizy i realizacji założonych celów badawczych, które miały na celu opracowanie nowoczesnych metod poprawy właściwości adhezyjnych wypełniaczy ceramicznych poprzez proces silanizacji. Praca obejmuje pięć kluczowych rozdziałów opisujących kompleksowe podejście do realizacji eksperymentów, od doboru materiałów, przez metody modyfikacji powierzchniowej, aż po szczegółową analizę uzyskanych wyników.

Rozdział 1: Cele badawcze i postawione hipotezy – Autorka formułuje główny cel pracy, który polega na opracowaniu zoptymalizowanego procesu silanizacji kulistych glinokrzemianów, umożliwiającego uzyskanie grup funkcyjnych, takich jak grupy aminowe, karboksylowe i azotowe. Celem jest zwiększenie adhezji tych wypełniaczy do matrycy polimerowej, co ma prowadzić do poprawy właściwości mechanicznych i trwałości kompozytów stosowanych w urządzeniach medycznych. Postawione hipotezy zakładają, że wprowadzenie modyfikacji powierzchniowej glinokrzemianów pozwoli na uzyskanie bardziej homogenicznej i stabilnej struktury kompozytów oraz zminimalizuje ryzyko powstawania mikropęknięć. Autorka sugeruje, że wybrane metody silanizacji mogą znacząco zwiększyć przyczepność między fazami kompozytu, co zostało sprawdzone w ramach eksperymentów.

Rozdział 2: Materiały badawcze i zastosowane metody – W tym rozdziale szczegółowo opisano procedury przygotowania próbek oraz wybór materiałów użytych do badań. Autorka skupiła się na kulistych glinokrzemianach o frakcjach C90, C150 i C212, a także na konwencjonalnych materiałach, takich jak tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i tlenek cyrkonu ( $\text{ZrO}_2$ ). Przedstawiono metody przygotowania i modyfikacji powierzchni wypełniaczy, w tym zastosowanie związków silanowych, takich jak 3-aminopropylotoksylan (APTES) i tetraetoksylan (TEOS), oraz

metody chemiczne, jak zastosowanie azotku krzemu ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) w połączeniu z wodorotlenkiem sodu ( $\text{NaOH}$ ). Rozdział ten opisuje także szczegółowo procesy przygotowania próbek do analizy i metodykę badań, obejmującą zarówno testy laboratoryjne, jak i analizy chemiczne i fizyczne.

Rozdział 3: Proces wytwarzania kompozytów polimerowych – Rozdział ten jest kluczowy dla zrozumienia metodologii badań. Autorka opisuje procesy syntezy kompozytów, obejmujące precyzyjne mieszanie zmodyfikowanych wypełniaczy z matrycą polimerową na bazie polimetakrylanu metylu (PMMA). Szczególną uwagę poświęcono warunkom utwardzania i polimeryzacji, zwracając uwagę na kontrolę temperatury, czasu reakcji oraz parametrów mieszania, aby zapewnić jednolite rozproszczenie cząstek w całej matrycy. Przedstawione procedury miały na celu uzyskanie kompozytów o zoptymalizowanej wytrzymałości mechanicznej i zwiększonej stabilności chemicznej.

Rozdział 4: Wyniki badań i analiza wyników – Antończyk szczegółowo przedstawia wyniki uzyskane podczas badań, które obejmują różnorodne analizy, takie jak termogravimetria (TGA), spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), analiza wielkości cząstek, badania mikrostrukturalne przy użyciu mikroskopii elektronowej oraz badania mechaniczne, w tym testy wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie i zginanie. Wyniki wskazują, że wprowadzenie zmodyfikowanych glinokrzemianów prowadzi do zwiększenia adhezji i poprawy właściwości mechanicznych kompozytów. Szczególnie dobre rezultaty uzyskano dla glinokrzemianów o frakcji  $150\ \mu\text{m}$ , które poddano silanizacji z użyciem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{NaOH}$ , co wykazało istotne zmiany struktury chemicznej powierzchni oraz jej właściwości.

Rozdział 5: Ocena cytotoksyczności i badania biologiczne – Ostatni rozdział badawczy zawiera wyniki testów biologicznych, w tym ocenę cytotoksyczności uzyskanych kompozytów. Badania te miały na celu ocenę bezpieczeństwa kontaktu materiałów z tkanką kostną oraz potencjalną ich aplikację w medycynie. Wyniki wykazały brak istotnej cytotoksyczności, co sugeruje, że opracowane kompozyty mogą być bezpiecznie stosowane w zastosowaniach klinicznych, stanowiąc potencjalnie lepszą alternatywę dla tradycyjnych wypełniaczy.

Podsumowując, część badawcza pracy mgr inż. Agnieszki Antończyk w pełni potwierdza postawione hipotezy i realizuje cele naukowe. Badania wykazały, że zastosowanie modyfikacji powierzchniowej poprzez proces silanizacji zwiększa adhezję między wypełniaczem a matrycą, co przekłada się na lepsze właściwości mechaniczne kompozytów. Praca ta wnosi istotny wkład

do rozwoju nowoczesnych biomateriałów, co może znaleźć zastosowanie w praktyce klinicznej i przemysłowej.

W pracy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Antończyk, dyskusja oraz wnioski stanowią kluczowe elementy analizy wyników uzyskanych podczas przeprowadzonych badań i oceny postawionych hipotez.

Dyskusja w rozprawie Antończyk jest szczegółowa i merytoryczna, oparta na wynikach badań dotyczących zastosowania glinokrzemianów sferycznych w kompozytach polimerowych i ich modyfikacji poprzez proces silanizacji. Autorka zestawia wyniki własnych badań z istniejącą literaturą, podkreślając innowacyjność swojej metody. W dyskusji omawia skuteczność zastosowanych modyfikacji powierzchniowych, które pozwoliły na poprawę adhezji wypełniaczy ceramicznych do matrycy polimerowej, co przełożyło się na lepsze właściwości mechaniczne i chemiczne kompozytów. Omówienie wyników jest solidnie podparte analizą danych z badań, takich jak SEM, FTIR, XPS oraz testy mechaniczne, co zapewnia kompleksowe zrozumienie uzyskanych rezultatów. W dyskusji autorka podkreśla, że modyfikacja powierzchni glinokrzemianów za pomocą  $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{NaOH}$ , APTES i TEOS była kluczowa dla osiągnięcia pożądanych właściwości materiałów. Dalsze porównania z wynikami z literatury wskazują na przewagę jej metody nad tradycyjnie stosowanymi wypełniaczami, takimi jak tlenek glinu i tlenek cyrkonu. W dyskusji znajduje się także analiza ograniczeń badań, takich jak wpływ różnych parametrów procesowych na wynik modyfikacji powierzchni, co jest istotne dla przyszłych prac badawczych. Wnioski pracy są precyzyjnie sformułowane i wykazują spójność z postawionymi hipotezami oraz celami pracy. Antończyk konkluduje, że opracowany proces silanizacji umożliwił trwałe chemiczne i fizyczne połączenie glinokrzemianów z matrycą polimerową, co stanowi alternatywę dla tradycyjnych wypełniaczy stosowanych w cementach kostnych. Wskazuje, że modyfikacja powierzchniowa prowadzi do zwiększenia przyczepności i wytrzymałości mechanicznej kompozytów, co zostało potwierdzone badaniami wytrzymałościowymi i analizą morfologii powierzchni.

Wnioski, takie jak potwierdzenie obecności funkcjonalnych grup chemicznych (aminowych i karboksylowych) na zmodyfikowanych powierzchniach oraz ich wpływ na właściwości adhezyjne, są jasno skorelowane z przedstawionymi w pracy hipotezami badawczymi. Wyniki badań cytotoksyczności wykazały bezpieczeństwo opracowanych materiałów, co otwiera możliwość dalszych badań nad zastosowaniami klinicznymi tych kompozytów. Podsumowując, dyskusja i wnioski w pracy mgr inż. Agnieszki Antończyk są odpowiednio skonstruowane, logiczne i oparte na solidnych danych eksperymentalnych. Praca dowodzi, że

cele i hipotezy zostały zrealizowane, a przedstawione rezultaty mogą mieć praktyczne zastosowanie w inżynierii biomedycznej, co świadczy o wysokiej wartości merytorycznej i aplikacyjnej pracy.

W pracy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Antończyk można dostrzec kilka aspektów, które mogłyby zostać omówione bardziej szczegółowo, a także potencjalne uchybienia i ograniczenia w interpretacji wyników. Poniżej przedstawiam rozwiniętą analizę tych elementów.

Pierwszym aspektem, który warto by było pogłębić, jest szczegółowa analiza wpływu poszczególnych parametrów procesu modyfikacji powierzchniowej na właściwości końcowe zmodyfikowanych glinokrzemianów. W pracy autorka opisuje proces silanizacji i metody modyfikacji chemicznej, jednak omówienie wpływu parametrów takich jak czas reakcji, temperatura, stężenie reagentów czy metoda mieszania na efektywność modyfikacji mogłoby znacznie wzbogacić wnioski z badań. Precyzyjna analiza tych zmiennych pozwoliłaby lepiej zrozumieć, które czynniki mają największy wpływ na osiągnięcie pożądaných właściwości adhezyjnych i mechanicznych kompozytów. Taka rozbudowa badań dostarczyłaby cennych informacji dla przyszłych aplikacji i mogłaby posłużyć jako przewodnik dla badaczy pracujących nad podobnymi projektami. Kolejnym istotnym elementem jest porównanie wyników uzyskanych dla glinokrzemianów z wynikami dla innych, tradycyjnie stosowanych materiałów wypełniających, takich jak tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i tlenek cyrkonu ( $\text{ZrO}_2$ ). W pracy znajduje się analiza porównawcza, ale bardziej szczegółowe omówienie różnic w parametrach wytrzymałości, adhezji, biokompatybilności oraz innych właściwościach mechanicznych pomiędzy tymi materiałami, a nowymi wypełniaczami mogłoby wzbogacić kontekst naukowy pracy. Taki rozbudowany przegląd pomógłby lepiej określić rzeczywiste przewagi glinokrzemianów nad innymi materiałami oraz dostarczyć bardziej przekonujących dowodów na ich potencjał kliniczny. Interpretacja wyników badań cytotoksyczności również zasługuje na bardziej szczegółowe omówienie. Autorka przedstawiła wyniki testów cytotoksyczności, które potwierdziły bezpieczeństwo biologiczne badanych materiałów, jednak bardziej dogłębna analiza statystyczna tych danych, zwracająca uwagę na istotność statystyczną różnic pomiędzy próbkami, mogłaby wzmocnić wiarygodność wniosków. Analiza statystyczna, uwzględniająca odchylenia standardowe i testy istotności, pozwoliłaby jednoznacznie określić, czy zaobserwowane różnice są statystycznie znaczące, co miałyby istotne znaczenie dla potencjalnych aplikacji klinicznych. W zakresie wniosków dotyczących przydatności klinicznej pracy warto byłoby dodać bardziej rozbudowane omówienie kroków, które należy podjąć przed wdrożeniem opracowanych kompozytów do praktyki medycznej. Autorka

wspomina o potencjalnym zastosowaniu biomateriałów w medycynie, ale bardziej szczegółowe wskazanie dalszych badań, które powinny obejmować testy *in vivo*, mogłoby przyczynić się do urealnienia przedstawionych perspektyw aplikacyjnych. Taka sugestia mogłaby również posłużyć jako punkt odniesienia dla przyszłych badaczy, którzy chcieliby kontynuować pracę nad wdrożeniem tych kompozytów do praktyki klinicznej. Choć wnioski pracy są dobrze skonstruowane i skorelowane z przedstawionymi celami i hipotezami, można by rozważyć bardziej krytyczne podejście do interpretacji wyników. Autorka mogłaby bardziej szczegółowo przedyskutować potencjalne ograniczenia metodologiczne, takie jak wpływ zmiennych środowiskowych na efektywność procesu silanizacji i właściwości kompozytów. Takie omówienie wskazałoby na świadomość złożoności procesu i mogłoby przyczynić się do bardziej wszechstronnej oceny uzyskanych wyników. Brak błędów w interpretacji wyników sugeruje, że autorka dokładnie analizowała i przedstawiała wyniki, jednak rozbudowa o omówienie potencjalnych niepewności czy możliwych odchyleń w metodologii pomogłaby w pełniejszym zrozumieniu wyników i ich znaczenia. Dla pełniejszego obrazu, warto by było również uwzględnić analizę wpływu ewentualnych ograniczeń związanych z różnorodnością metod modyfikacji powierzchniowej i ich powtarzalności na skalę przemysłową. Podsumowując, choć praca mgr inż. Agnieszki Antończyk jest rzetelna i dobrze przygotowana, jej wartość mogłaby zostać zwiększona poprzez bardziej szczegółowe omówienie wpływu parametrów procesowych, rozszerzenie analizy porównawczej z innymi materiałami, szczegółową analizę statystyczną wyników cytotoksyczności oraz wskazanie dalszych kierunków badań w zakresie wdrożenia klinicznego. Takie rozbudowanie mogłoby uczynić pracę jeszcze bardziej wszechstronną i pomocną dla innych badaczy w dziedzinie inżynierii biomedycznej.

Rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Antończyk pt. „Development of the Silanization Process for Spherical Aluminosilicates Dedicated as Filler for Polymers used in Medical Devices” stanowi samodzielną i starannie przemyślaną pracę badawczą, która wnosi istotny wkład w rozwój nowoczesnych materiałów biomedycznych. Praca została napisana w sposób logiczny i przejrzysty, prowadząc czytelnika przez kolejne etapy przeglądu literatury, metodykę badawczą oraz analizę wyników. Autorka wykazała dojrzałość naukową oraz krytyczne podejście do omawiania uzyskanych rezultatów, co potwierdza jej wysokie kompetencje w dziedzinie inżynierii materiałowej i biomedycznej. Doktorantka przeprowadziła kompleksowe badania nad procesem silanizacji glinokrzemianów sferycznych, analizując ich wpływ na właściwości adhezyjne oraz mechaniczne kompozytów polimerowych stosowanych



w urządzeniach medycznych. Wyniki badań wskazują, że modyfikacja powierzchniowa za pomocą odpowiednich związków silanowych przyczyniła się do zwiększenia przyczepności wypełniaczy do matrycy polimerowej, co przełożyło się na poprawę wytrzymałości mechanicznej oraz stabilności chemicznej kompozytów. Wyniki testów cytotoksyczności potwierdziły również bezpieczeństwo opracowanych materiałów, co sugeruje ich potencjalne zastosowanie w medycynie. Praca mgr inż. Agnieszki Antończyk spełnia ustawowe kryteria warunków określonych w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (j.t. Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i dlatego wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do jej publicznej obrony.

Andrzej Swinarew